

⑫ 公開特許公報(A) 平4-193873

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成4年(1992)7月13日

C 07 D 307/33
405/12

2 1 3

8829-4C

7729-4C

C 07 D 307/32

T※

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 光学活性体

⑯ 特 願 平2-324758

⑰ 出 願 平2(1990)11月27日

⑱ 発 明 者 神 村 茂 雄 神奈川県川崎市多摩区登戸3816番地 三菱レイヨン株式会社東京研究所内

⑲ 発 明 者 坂 下 啓 一 神奈川県川崎市多摩区登戸3816番地 三菱レイヨン株式会社東京研究所内

⑳ 発 明 者 景 山 義 隆 神奈川県川崎市多摩区登戸3816番地 三菱レイヨン株式会社東京研究所内

㉑ 発 明 者 佐 古 佳 弘 神奈川県川崎市多摩区登戸3816番地 三菱レイヨン株式会社東京研究所内

㉒ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
最終頁に続く

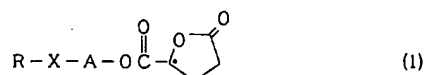
明 細 書

1. 発明の名称

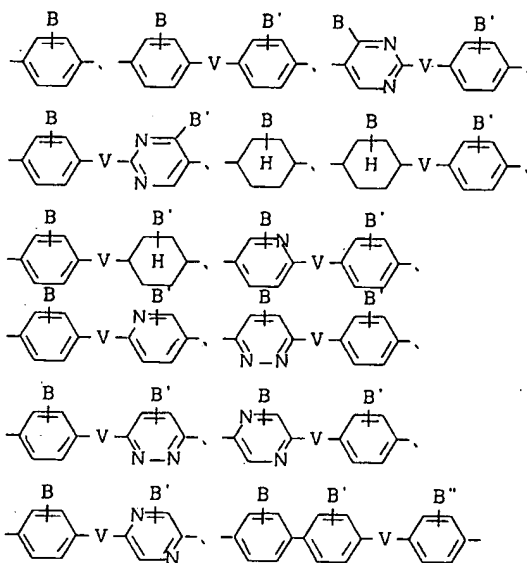
光学活性体

2. 特許請求の範囲

1) 一般式(1)で示されるγ-ブチロラクトン環を有する光学活性体。



(式中、Rは炭素数1～18の直鎖あるいは分岐鎖のアルキル基、炭素数1～18の直鎖あるいは分岐鎖のアルケニル基、アルコキシ部分の炭素数1～3でアルキル部分の炭素数1～18の直鎖あるいは分岐鎖のアルコキシアルキル基、又はこれらの置換基のうち水素原子の1つ以上がハロゲン置換されたものであって、光学活性基を有しうる構造のものである場合はそれが光学活性基であってもよくラセミ体であってもよいものを示し、nは1～6の整数を示し、Xは単結合、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 又は $-OC(=O)-$ を示し、Aは



又は $-B-B''-$ を示し、B、B'及びB''は各々水素、ハロゲン、シアノ基、メチル基、メトキシ基又はトリハロメチル基を示し、Vは単結合、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-C(=O)-$ 又は $-OC(=O)-$ を示し、*はそれが付与され

た炭素が不斉炭素であることを示す。)

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はその構造内に、γ-ブチロラクトン環を有する新規な光学活性体に関する。

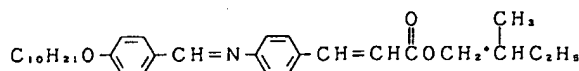
〔従来の技術〕

現在、表示材料として広く用いられている液晶はネマチック相に属するものであり、受光型のため目が疲れない、消費電力が極めて少ない等の特徴を有しているものの、応答が遅い、見る角度によっては表示が見えなくなる等の欠点を有している。

目が疲れない、消費電力が極めて少ないといったネマチック型液晶の特徴を有し、さらに発光型表示素子に匹敵する高速応答性、高コントラストを有するものとして強誘電性液晶を用いる表示デバイスやプリンターヘッドが検討されている。

強誘電性液晶は1975年にマイヤー(R. B. Meyer)等によってその存在が初めて発表されたもので(J. Physique 36, L-69(1975))、カイラルスメク

チックC相(以下Sm^{*}C相と略記する)を有するものであり、その代表例は次式に示すp-デシロキシベンジリデン-p'-アミノ-2-メチルブチルシナメート(以下DOBAMBCと略記する)である。



〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし上記DOBAMBCやその後に提案されたいくつかの強誘電性液晶材料の多くは強誘電性を示す温度範囲(Sm^{*}C相が存在する温度範囲)が狭く、単独では実用上使用し難いものである。従って一般には多種の強誘電性液晶を混合し、Sm^{*}C相を示す温度範囲を室温を中心に低温側及び高温側に拡張する試みがなされている。又、超高速応答が要求されるプリンターヘッド用としては、従来開発されてきた強誘電性液晶よりさらに大きな自発分極を有する強誘電性液晶が求められている。

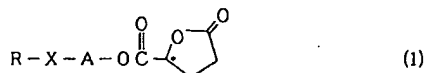
本発明の目的は化学的に安定で着色がなく、光安定性にも優れ、液晶組成物に配合した時、該液晶組成物が大きな自発分極を示すような光学活性

-3-

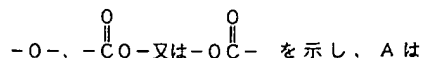
体を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

即ち、本発明の要旨は一般式(1)で示されるγ-ブチロラクトン環を有する光学活性体にある。

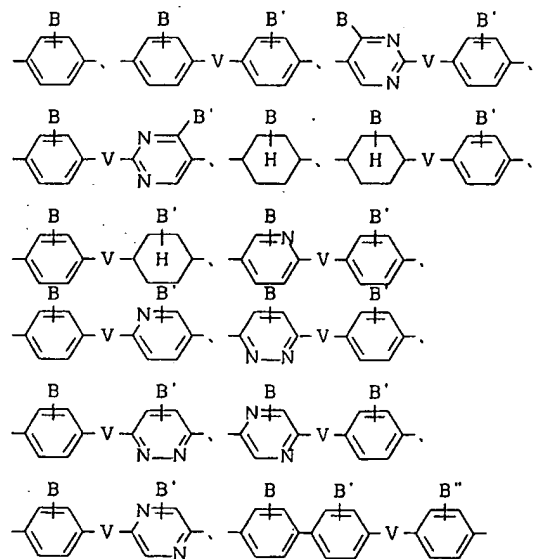


(式中、Rは炭素数1~18の直鎖あるいは分岐鎖のアルキル基、炭素数2~18の直鎖あるいは分岐鎖のアルケニル基、アルコキシ部分の炭素数1~3でアルキル部分の炭素数1~18の直鎖あるいは分岐鎖のアルコキシアルキル基、又はこれらの置換基のうち水素原子の1つ以上がハロゲン置換されたものであって、光学活性基を有しうる構造のものである場合はそれが光学活性基であってもよくラセミ体であってもよいものとし、nは1~6の整数を示し、Xは単結合、



-5-

-4-

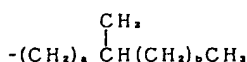


又は $\text{B}-\text{V}-\text{B}'-\text{V}-\text{B}''$ を示し、B、B'及びB''は各々水素、ハロゲン、シアノ基、メチル基、メトキシ基又はトリハロメチル基を示し、Vは単結合、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 又は $-\text{OC}-$ を示し、*はそれが付与された炭素が不斉炭素で

-6-

あることを示す。)

本発明の光学活性体において一般式(1)のRとしては炭素数4～14の直鎖あるいは分岐鎖のアルキル基、炭素数4～14の直鎖あるいは分岐鎖のアルケニル基、アルキル部分の炭素数4～14の直鎖あるいは分岐鎖のアルコキシアルキル基を好ましいものと例示でき、このような直鎖のアルキル基としては例えばn-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ドデシル基、n-テトラデシル基などを例示でき、分岐鎖のアルキル基としては



(a は $0 \sim 10$ の整数、 b は $1 \sim 11$ の整数を示し、
 $1 \leq a + b \leq 11$ である。)

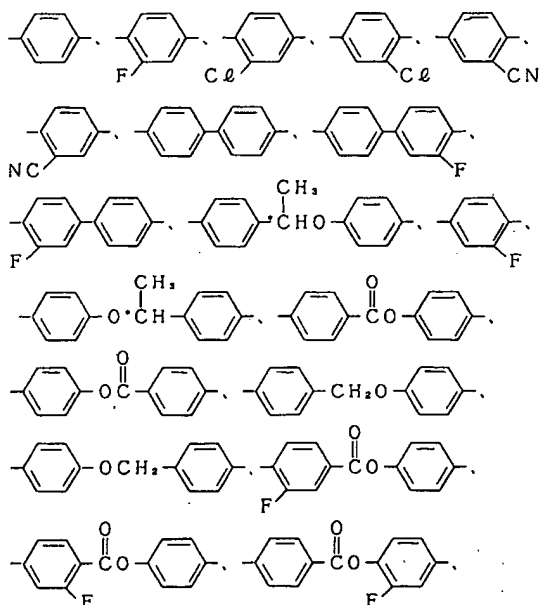
のようなメチル分岐アルキル基を例示でき、この
ようなメチル分岐アルキル基の場合はこれが光学
活性であるものもラセミ体であるものもいずれも
好適に用いることができる。

直鎖のアルキル基でハロゲン置換されたものの

-7-

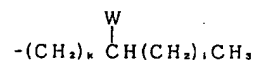
(j は 1 ~ 3 の整数、c は 4 ~ 14 の整数、k、i は上述の意味を表わす。) を例示でき、分岐鎖のアルコキシアルキル基の場合はラセミ混合物であっても光学活性基であってもよい。

Aとしては



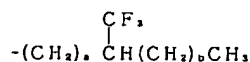
- 9 -

例としては



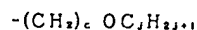
(ここで W は弗素、塩素又は臭素を示し、 k 及び i は各々 $0 \sim 12$ の整数で、 $2 \leq k + i \leq 12$ である。) を好ましいものとして例示でき、これが光學活性基であることがより好ましい。

分岐鎖のアルキル基でハロゲン置換されたものの例としてはトリフルオロメチル分岐を有するアルキル基を例示でき、これも、光学活性基であることがより好ましい。

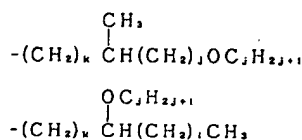


(a、bは上述の意味を表わす。)

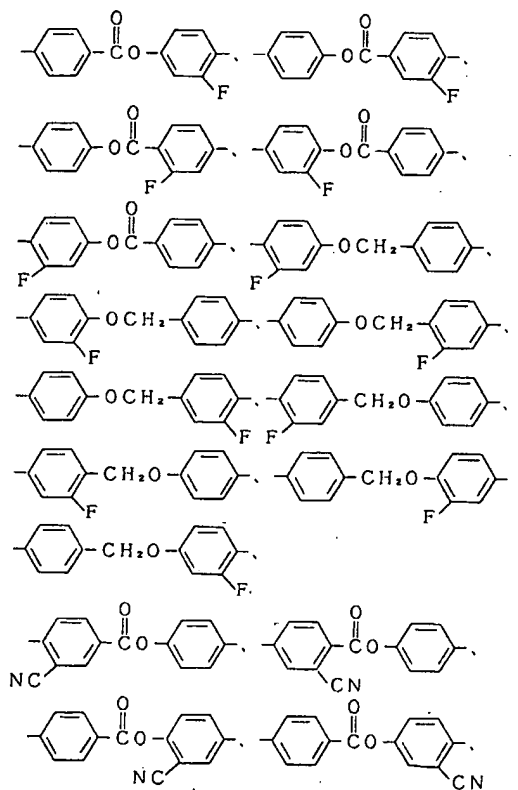
直鎖のアルコキシアルキル基としては



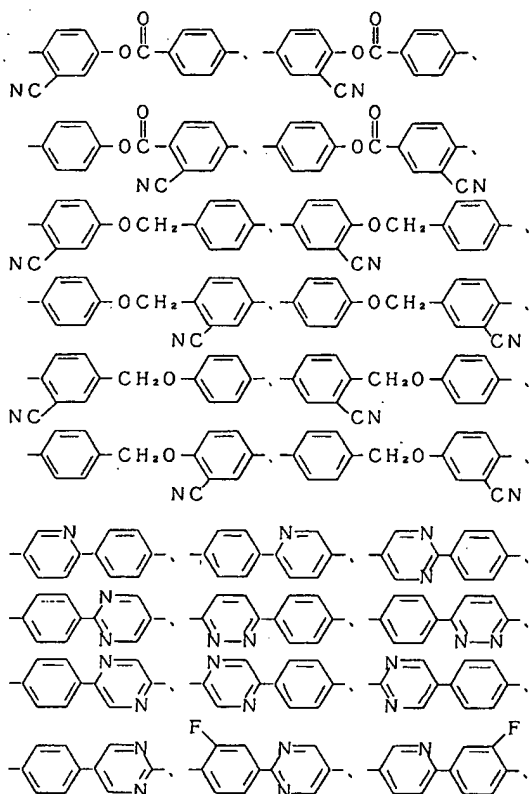
分岐鎖のアルコキシアルキル基としては



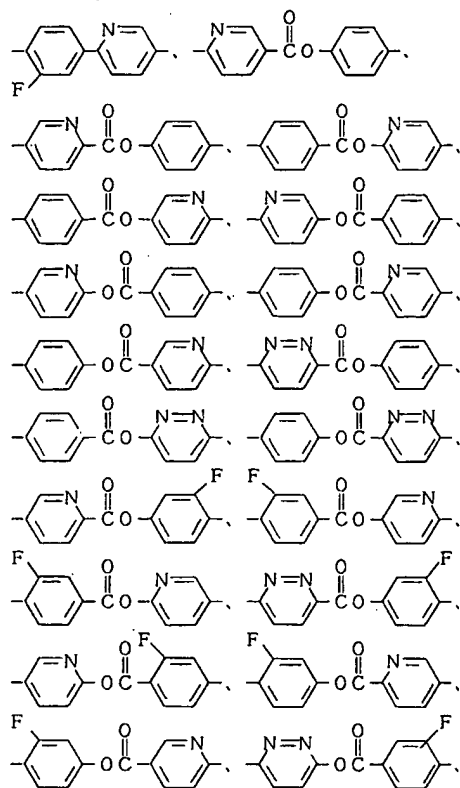
- 8 -



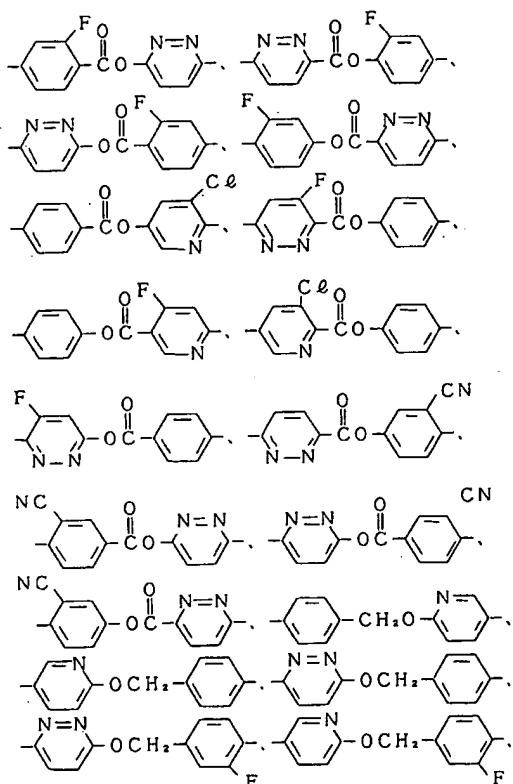
-10-



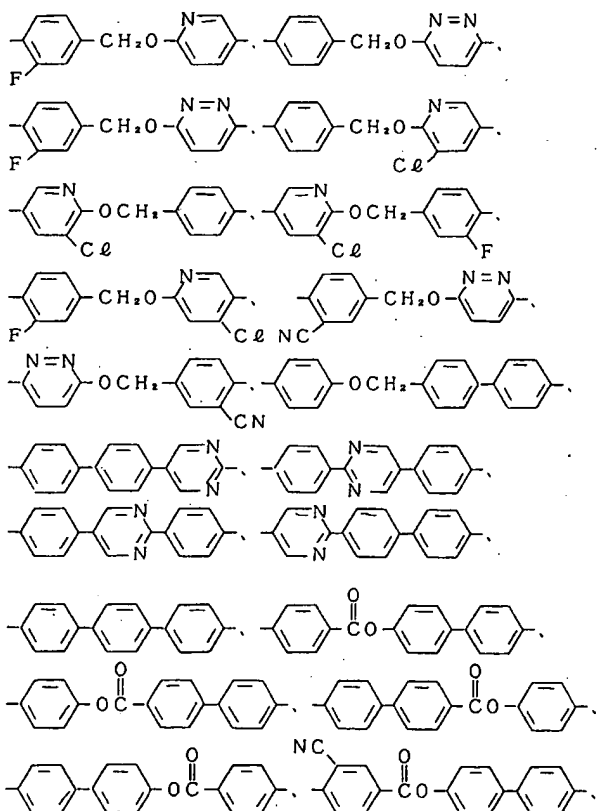
-11-



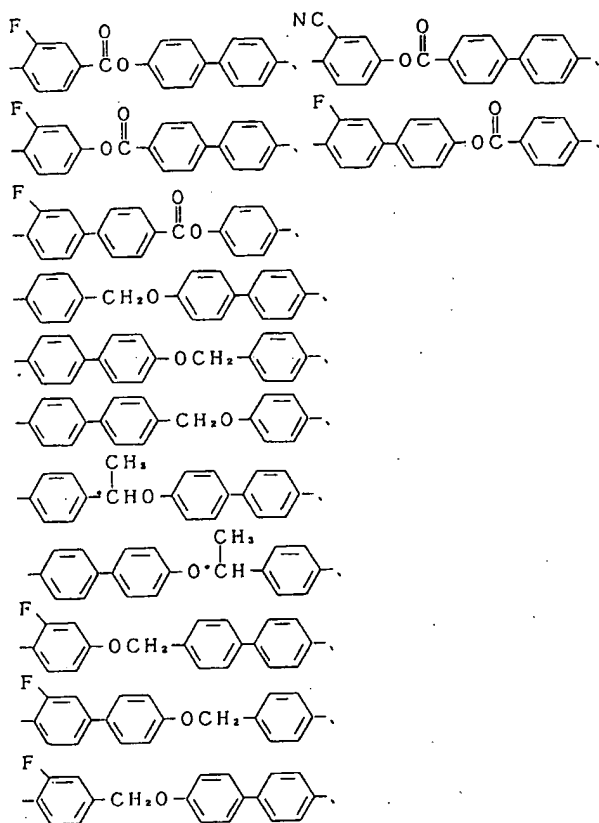
-12-



-13-

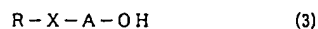
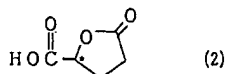


-14-



-15-

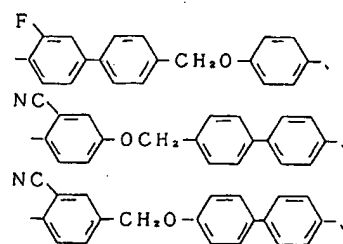
される化合物とからの、例えばジシクロヘキシルカルボジイミド/ジメチルアミノピリジンあるいは無水トリフルオロ酢酸等を脱水剤として用いたエステル化反応により合成でき、又、光学活性γ-ブチロラクトン-γ-カルボン酸(2)を塩化チオニルと反応させて酸クロライドとした後、一般式(3)で示される化合物と反応させることによって得られる。



強誘電性液晶あるいは強誘電性液晶への配合材料としての分子に大きな自発分極あるいは潜在的自発分極を発現させるのに最も大きく寄与するのは不斉炭素回りの回転が規制された大きな永久双極子モーメントの存在であると考えられている。

本発明の一般式(1)で示される光学活性体はγ-ブチロラクトン環で固定された不斉炭素を有しており、これはメソゲンともみなしうるγ-ブ

-17-



を好ましいものとして例示できる。

一般式(1)において、Xは合成のし易さという

観点からは単結合、 $-O-$ 、 $-\overset{O}{\parallel}C-$ 又は $-\overset{O}{\parallel}C-$

であることが好ましく、Vとしてはダイポールモーメントの大きさ、回転障害、誘起双極子モーメントによる傾斜液晶相の出易さ及び合成のし易さなどの観点から

$-\overset{O}{\parallel}C-$ 、 $-\overset{O}{\parallel}C-$ 、 $-OCH_2-$ 又は $-CH_2O-$

であることが好ましい。

一般式(1)の化合物はJ. Org. Chem., 53(1988), 4780に記載されたD. L. Cottonらの方法で光学活性グルタミン酸から製造できる光学活性γ-ブチロラクトン-γ-カルボン酸(2)と一般式(3)で示

-16-

チロラクトン環でカルボキシル基に由来する永久双極子モーメントを固定しているという理由もあって大きな自発分極あるいは大きな潜在的自発分極を示すという特徴を有する。

又、本発明の光学活性体を用いた強誘電性液晶はラセンピッチが長いという特徴をも有する。

本発明の光学活性体の中には液晶相を示すものと、それ自身では液晶相を示さないものがある。それ自身では液晶相を示さないものでも、等方相(以下Iso相と略記する)-N相-スメクチックA相(以下SmA相と略記する)-スメクチックC相(以下SmC相と略記する)あるいはIso相-N相-SmC相の相系列を示す非カイラル液晶又は液晶組成物に、液晶性を破壊しない範囲で1~90モル%添加することによって強誘電相(S^{*}C相)を誘起する性質を有する。

従って、それ自身では液晶相を示さないものでも強誘電性液晶組成物の添加剤として有用である。

液晶としては、例えば液晶をディスプレイなどの表示デバイスに用いる場合、単一の液晶化合物

のみを使用するより、複数の液晶化合物あるいはこれらと配合用化合物とを混合して用いる方が、使用温度範囲（強誘電性を示す温度範囲）、チルト角、らせんピッチ、自発分極値、回転粘性などの物性値を変えることができるので有利である。

本発明の光学活性体は強誘電性を示す化合物あるいは組成物であればどのような化合物、組成物に混合して液晶組成物としてもよく、上記の非カイラル液晶または液晶組成物等を含んでいてもよい。

【実施例】

以下に実施例を用いて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は実施例に記載された範囲に限定されるものではない。

実施例 1

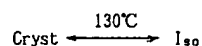
(S)-4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェニルオキシカルボニル-γ-ブチロラクトンの合成

0.65g の (S)-4-ブチロラクトン-γ-カルボン酸を塩化チオニル 2 mℓ に溶解し、2 時間還流し

た後、過剰の塩化チオニルを減圧蒸留で除去して粗製の (S)-4-ブチロラクトン-γ-カルボン酸クロライドを得た。これをベンゼン 2 mℓ に溶解し、4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェノールの 4 mℓ ビリジン溶液に加え、室温で 10 分間攪拌した後、触媒量のジメチルアミノビリジンを加え、室温で一夜攪拌を続けることにより反応させた。得られた反応生成物をクロロホルムで抽出し、抽出液を飽和硫酸銅水溶液で 2 回洗浄し、更に 2 回水洗した後無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、溶媒を減圧で留去して粗製物を得た。

これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して (S)-4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェニルオキシカルボニル-γ-ブチロラクトン 1.0g を得た。これを、更にエタノールを用いて 2 回再結晶を行って、0.8g の精製物を得た。

この化合物は下記の相転移挙動を示した。

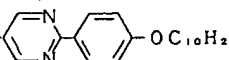
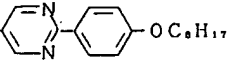
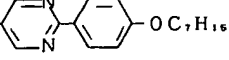
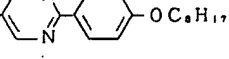
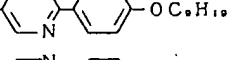
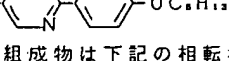


実施例 2

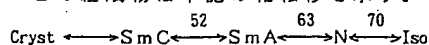
-19-

-20-

下記の化合物を下記の配合比で混合して液晶組成物を得た。

C_6H_{17} —  — OC_2H_5	30mol%
C_6H_{17} —  — OC_3H_7	20mol%
C_7H_{15} —  — OC_3H_7	5mol%
C_7H_{15} —  — OC_3H_7	10mol%
C_7H_{15} —  — OC_3H_7	15mol%
C_8H_{13} —  — OC_3H_7	20mol%

この組成物は下記の相転移を示す。



上記において、Cryst は結晶を示し、矢印近傍の数字はその相への転移温度 (°C) を示す。

この液晶組成物は非カイラル化合物のみからなるので強誘電性液晶ではなく、自発分極を示さない。

この組成物 98mol% と実施例 1 で得た光学活性体 2mol% とを混合して強誘電性液晶組成物を得た。この強誘電性液晶組成物は室温近傍から 46°C までの温度範囲で $\text{Sm}^* \text{C}$ 相を示し、46~61°C で SmA 相、61~66°C でカイラルネマチック相、それ以上で等方性の液体となった。又、カイラルネマチック相でのらせんピッチは 19 μm であった。

別途、配向処理剤としてポリイミドを塗布し、表面のラビングによる平行配向処理した透明電極を備えた厚さ 2 μm のセルを準備し、これにこの強誘電性液晶組成物を注入し、強誘電性液晶素子を作成した。この素子を 2 枚の直行する偏光子の間に設置し、電界を印加した。±20V の印加によって透過光の強度が変化するのが認められ、その変化から応答時間を求めると 25°C で 135 μsec であった。

【発明の効果】

以上述べたように、本発明の光学活性体は非強誘電性の液晶組成物に混合して強誘電性液晶組成物とするための添加剤として、あるいは強誘電性

液晶組成物への配合成分として用いると組成物の
 自発分極を高め、応答速度の改善に効果があり、
 添加、配合にあたって組成物を着色させることも
 なく、組成物の化学的あるいは光に対する安定性
 を低下させることがなく、しかもネマチック相の
 ラセンピッチが十分に長くなるので配向性がよい
 という優れた性質を示すものである。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社



- 23 -

第1頁の続き

⑤Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号
C 07 D 405/12	2 3 7	8829-4C
	2 3 9	8829-4C
	2 4 1	8829-4C
C 09 K 19/34		6742-4H
19/42		6742-4H

②発 明 者 寺 田 文 子 神奈川県川崎市多摩区登戸3816番地 三菱レイヨン株式会
 社東京研究所内

WEST

Generate Collection

L1: Entry 2 of 4

File: JPAB

Jul 13, 1992

PUB-NO: JP404193873A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04193873 A

TITLE: OPTICALLY ACTIVE SUBSTANCE

PUBN-DATE: July 13, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KAMIMURA, SHIGEO

SAKASHITA, KEIICHI

KAGEYAMA, YOSHITAKA

SAKO, YOSHIHIRO

TERADA, FUMIKO

US-CL-CURRENT: 549/322

INT-CL (IPC): C07D 307/33; C07D 405/12; C07D 405/12; C07D 405/12; C07D 405/12; C09K 19/34; C09K 19/42

ABSTRACT:

NEW MATERIAL: A compound expressed by formula I [R is 1-18C alkyl, 1-18C alkenyl, etc.; (n) is 1-6; X is single bond, O, (O=)CO, etc.; A is formula II or III (B and B' are H, halogen, cyano, etc.; V is single bond CH₂O, O=CO, etc.), etc.; * denotes asymmetric carbon atom].

EXAMPLE: (S)-4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)phenyloxycarbonyl- γ -butyrolactone.

USE: An additive for providing ferroelectric liquid crystal compositions or a blending component for the ferroelectric liquid crystal compositions, capable of enhancing spontaneous polarization of the liquid crystal compositions and having effect on improvement in speed of response.

PREPARATION: Optically active γ -butyrolactone- γ -carboxylic acid expressed by formula IV and a compound expressed by the formula R-X-A-OH are subjected to esterifying reaction using a dehydrating agent (e.g. dicyclohexylcarbodiimide) to afford the objective compound expressed by formula I.

COPYRIGHT: (C)1992, JPO&Japio